

PIIRILEVYJEN VALMISTUKSEN
PINTAKÄSITTELYN KEMIALLISTEN
PROSESSIEN TUTKIMINEN

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Kone- ja tuotantotekniikka
Tuotantopainotteinen mekatroniikka
Opinnäytetyö
Kevät 2011
Arja Koskuvi

Lahden ammattikorkeakoulu
Kone- ja tuotantotekniikka

KOSKUVI, ARJA: Piirilevyjen valmistuksen pintakäsittelyn kemiallisten
prosessien tutkiminen

Tuotantopainotteisen mekatroniikan opinnäytetyö, 40 sivua

Kevät 2011

TIIVISTELMÄ

Piirilevykorttien valmistuksessa on useita vaiheita. Tämän työn tarkoituksena on selvittää piirilevynvalmistuksen pintakäsittelyosaston kemiallisissa käsittelyissä olevien kemikaalien vaikutusta ja merkitystä. Pintakäsittelyjä voidaan tehdä useammalla tavalla erilaisin menetelmin, mutta tässä opinnäytetyössä tarkastellaan Elprintta Oy:ssä käytettäviä prosesseja. Kemiallisissa prosesseissa tapahtuvien reaktioiden ymmärtäminen auttaa ongelmien ratkaisuisissa ja selvittää käsittelyjen merkitystä seuraaville työvaiheille.

Piirilevyjen valmistuksen periaatteiden tunteminen ei selvitä, miten prosesseissa kemikaalit toimivat. Useimpien kemiallisten prosessien kemikaaleista voi saada tarkempia tietoja vain kyseisten prosessien kehittäjien patenteista. Tässä työssä piirilevyjen kemikaalien valmistajien artikkelit ja patentit ovat olleet tietolähteenä. Kirjallisia lähteitä ei ole kovin monia saatavilla.

Avuksi on kemian perusteiden tuntemus sekä englannin kielen taito. Oikean patentin löytäminen ja tunnistaminen ei ole helppoa. Tiedon löytäminen patenteista vie oman aikansa. Patenteissa voidaan kertoa tietoja epätarkasti tai jättää osa kertomatta. Varsinainen patentoitu asia saattaa olla kuvailtu perusteellisesti kemiallisin kaavoin. Tämän työn tarkoituksena on ollut ymmärtää, mitä ja kuinka jotakin tapahtuu tietyssä prosessissa, eikä selittää kaikki kemialliset reaktiot. Mielestäni löysin melko hyvin tietoja monestakin prosessista. Erilaisista tietolähteistä tuloksia kootessani tärkeäksi asiaksi nousi prosessien yhteensopivuus keskenään.

Avainsanat: suorametallointi, ammoniakkisyövytys, kuparin galvanointi

Lahti University of Applied Sciences
Degree Programme in Mechanical and Production Engineering

KOSKUVI, ARJA: Researching chemical processes at a surface treatment
department in manufacturing printed circuit boards

Bachelor's Thesis in Production-oriented Mechatronics 40 pages

Spring 2011

ABSTRACT

There are many stages in the manufacturing of printed circuit boards. The main purpose in this work was to clarify the influences and meanings of chemicals, which belong in chemical treatments in a surface treatment department in manufacturing printed circuit boards. Surface treatments can be made in many ways with different methods, but in this Bachelor's Thesis the processes that are used in Elprintta Oy were studied. Understanding the reactions that happen in chemical processes help us to solve problems and clarify the meaning of treatments to the next step.

Knowing the principals of manufacturing printed circuit boards does not tell us how chemicals work together in processes. Exact knowledge of many chemical processes can be received only from the patents in the processes that are in question. In this Bachelor's Thesis articles and patents of chemical manufacturers have been a remarkable source. There are not many written sources available.

It could help you, if you have a good knowledge of chemistry and good skills in English. It is not easy to find out and recognize the right patent. It takes time to find the information. At times the information offered in the patents is not exact or it does not tell everything. The real patented item might be described very thoroughly with chemical formulas. The main purpose in this work was to understand what and how something happens in a certain process and not to explain every chemical reaction. Quite a lot information was found from many processes. When gathering the results from the various sources, it was obvious how the processes have to match together.

Key words: direct metallization, ammoniacal etching, electroplating

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
1.1	Piirilevyjen tuotantoprosessi	1
1.2	Työn tavoitteet ja raja	2
2	KUPARILAMINAATIN JA REIKIEN KÄSITTELYÄ	4
2.1	Reikien esikäsitte	4
2.1.1	Pehmennin desmearkäsittelyssä	5
2.1.2	Kaliumpermanganaattisyövytys desmearkäsittelyssä	6
2.1.3	Neutralointi desmearkäsittelyssä	6
2.2	Grafiittisuorametallointi	7
2.2.1	Rasvanpoisto suorametalloinnissa	7
2.2.2	Grafiittikylpy suorametalloinnissa	9
2.2.3	Kiinnitin suorametalloinnissa	12
2.2.4	Mikrosyövytys suorametalloinnissa	12
2.2.5	Passivointi suorametalloinnissa	13
2.3	Kuvion kehitys	13
3	GALVANOINTI JA SYÖVYTYS	15
3.1	Galvanointi	15
3.1.1	Esikäsitte ennen galvanointia	15
3.1.2	Kuparin galvanointi	16
3.1.3	Tinan galvanointi	21
3.2	Resistinpö	21
3.3	Syövyttäminen	22
3.4	Tinan pö	26
4	LOPPUPINNOITUKSIA	28
4.1	Kastotinaus	28
4.2	Enig	29
4.2.1	Esikäsitte: rasvanpö, mikrosyövytys, aktivaattori	29
4.2.2	Kemiallinen nikkelöinti	30
4.2.3	Immersiökultaus	31
4.3	Orgaaninen suojapinnoite	31
4.4	Immersiotina	33

4.5	Immersiohopea	34
5	YHTEENVETO	36
5.1	Tavoitteet	36
5.2	Tulokset	36
5.3	Päätelmät	37
	LÄHTEET	38

1 JOHDANTO

1.1 Piirilevyjen tuotantoprosessi

Piirilevyjen valmistajat ovat yleensä elektroniikan valmistajien alihankkijoita. Piirilevyjen valmistamisessa on monia vaiheita ja myös erilaisia valmistustapoja. Valmistustapojen tavoite on sama, vaikkakin niitä voidaan tehdä erilaisin variaatioin. Pinnoitusprosessien valintaan vaikuttaa tavoitteena oleva laatu, prosessien luotettavuus ja kustannukset.

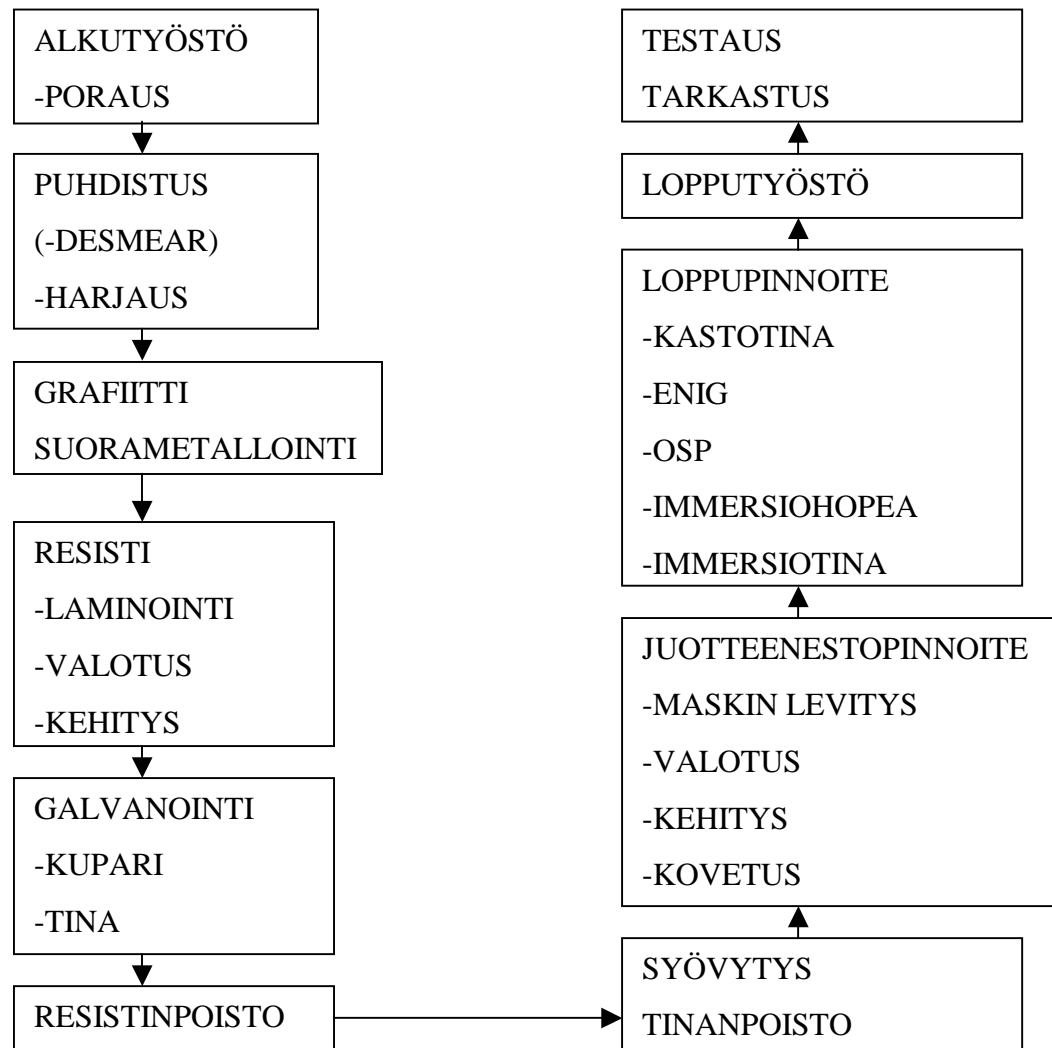
Tässä opinnäytetyössä käsittelen piirikorttien valmistuksen yhtä vaihetta, korttien pintakäsittelyä, Elprintta Oy:ssä. Kuviossa 1 näkyy tärkeimmät vaiheet piirilevyjen valmistuksesta. Piirilevyn valmistaminen lähtee pohjamateriaalista, jona yleisimmin käytetään kuparipintaista epoksihartsilasikuitulaminaattia.

Asiakkaalta saatujen tiedostojen mukaan tehdään porausohjelma, jonka perusteella porataan laminaattiin reiät. Porauksen jälkeen pintaa puhdistetaan ja karhennetaan yleensä harjaamalla. Kemiallisesti voidaan puhdistaa myös porattujen reikien sisäseinämiä, joihin on tarkoitus metalloida kemiallisesti sähköä johtava kerros. Pinnoitteen tavoitteena on saada virta kulkemaan piirilevyn puolelta toiselle.

Reikien käsittelyn jälkeen laminoidaan valotettava resisti. Negatiivisella filmillä valottamisen jälkeen valottumattomat kohdat kehitetään pois, jolloin pinnalle jää esille johdinkuvio. Johdinkuviolle kasvatetaan galvanoidulla kuparia. Samanaikaisesti kasvaa reikien sisäseinämiin myös kuparikerros. Levyt galvanoidaan kuparin jälkeen myös tinalla, joka toimii syövytysresistinä. Galvanoinnin jälkeen johdinkuvion ulkopuolella oleva resisti poistetaan ja ylimääräinen kupari syövytetään pois. Viimeisenä poistetaan tina.

Juotteenestopinnoitteena piirilevyllä toimii valotettava polymeeriepoksia sisältävä maskiväri. Maskin levityksen, valotuksen, kehityksen ja kovettamisen jälkeen pii-

rilevy on valmis loppupinnoitukseen. Yleisimmin käytetään kastotinausta, mutta myös enigpinnoitetta (kemiallinen nikkeli - immersioikulta), immersiotinausta, immersiohopeointia tai orgaanista pinnoitetta (osp).



KUVIO 1. Piirilevyjen tuotantoprosessi

1.2 Työn tavoitteet ja rajaus

Tämä työ keskittyy pintakäsittelyosaston niihin kemiallisiin prosesseihin, joita El-printta Oy:ssä käytetään. Työskentelen pintakäsittelyosastolla kylpyjen, kemikaalien ja pinnoitusten parissa. Aiheen tutkimisen tarkoituksena on lisätä tietoutta

kemiallisista käsittelyistä, siitä miten eri käsittelyt vaikuttavat piirilevyn valmistamiseen ja toimenpiteen vaikutukset seuraavaan vaiheeseen. Samoin tiedot auttavat ymmärtämään erilaisten kemikaalien merkityksen valmistuksessa. Lähteinä olen käyttänyt aiheisiin liittyviä artikkeleita ja valmistajien tekemiä patenteja. Kirjallisia lähteitä ei ole saatavilla montakaan, mutta ne olivat avuksi lisätietoina.

Käsittelimäni pintakäsittelyn kemialliset prosessit koskevat yhtä valmistusvaihtoehtoa, tavallisimman pth (plated through holes) -levyn valmistusta. Tuotantokaavio on lyhyempi 1-puolisilla piirilevyillä, joilla reikiä ei pinnoiteta, ja pitempi monikerroslevyillä, joilla välikerrosten valmistus ja prässäys lisäävät työvaiheita.

Opinnäytetyön tavoitteita:

- käsittelyjen tavoite valmistuksessa
- kemikaalien vaikutus reaktioille
- käsittelyjen merkitys seuraavalle vaiheelle
- prosessiin vaikuttavat muut toimenpiteet
- prosessin tapahtumien ymmärtäminen.

2 KUPARILAMINAATIN JA REIKIEN KÄSITTELYÄ

Piirilevyjen valmistusmateriaalina on laminaatti, joka on sähköä johtavalla kuparifoliolla päällystettyä lasikuituvahvisteista epoksihartsilevyä. Sisäkerros, lasikuitukerros on vahvistavaa ja eristävää materiaalia, ja epoksihartsin sitoo kerrokset. Piirilevyjä voidaan myös valmistaa kuparifoliolla päällystetyistä muista materiaaleista. Kupari johtaa sähköä ja on helposti käsiteltävää ja muokattavaa pehmeää materiaalia.

2.1 Reikien esikäsittelyä: Desmearprosessi

Poratessa laminaatin läpi reikiä poraus sulattaa epoksia ja jättää reiän seinämiin eristävää materiaalia, joka huonontaa sähkönjohtavuutta. Eristävät jäänteet poistetaan kaliumpermanganaattikäsittelyllä desmearlinjassa. Desmearkäsittely tarkoittaa reikien puhdistamista irrottamalla hartsijäänteet pehmentäen ja mikrosyövyttäen. Kaikki piirilevyt eivät mene tämän prosessin kautta.

Desmearprosessi:

1. pehmennin
2. permanganaatti
3. neutralointi

Prosessissa pehmennetään ensin hartsia, minkä jälkeen se poistetaan syövyttämällä alkalisella permanganaatilla. Alkalisuus neutraloidaan happamassa neutralointikäsittelyssä, joka poistaa manganaattijäänteet rei'istä ja levyistä.

Kuten kaikissa kemiallisissa käsittelyissä, kylpyjen pitoisuudet, lämpötilat ja kastoajat vaikuttavat lopputulokseen. Riittävä huuhtelu, oikea veden lämpötila ja veden puhtaus käsittelyjen välillä ehkäisevät kemikaalien kulkeutumista seuraavaan kylpyyn. Reikien esikäsittelyssä etenkin pehmittimen ja kaliumperman-

ganaatin välillä olevien huuhteluiden riittämättömyys voi vähentää hartsin mikrosyöpymistä permanganaattikylvyssä. Heikko huuhtelu kaliumpermanganaatin jälkeen aiheuttaa neutralointikylvyn pitoisuuksien laskua. (Carano 2009a.)

2.1.1 Pehmennin desmearkäsittelyssä

Rasvanpoisto-pehmennin toimii liuottimena, hartsin pehmentimenä ja reikien puhdistajana. Käytettävässä kylvyssä vaikuttavana aineena on gammabutyrolaktoni liuotinta veteen laimennettuna. Kylvyn vahvuus on 50 - 100 t-%. Koska kylvyssä on vain yksi liuotin, on sen määrää helppo kontrolloida. Liuotin sekoitetaan mieluiten ionivaihdettuun veteen. Kylvyssä on seassa myös alle 1 t-% kostutusaineita, jotka vähentävät pintajännitystä, jotta liuotin paremmin pystyy tunkeutumaan läpiporattuihin reikiin, jolloin tuloksena on tasaisempi hartsinpoisto. Vaikuttavana aineena oleva liuotin määrittelee kylvyn hartsin pehmenniskykyyn.

Yleisimmän käytettävän laminaatin, FR-4, lasittumislämpötila (T_g) on 130 - 140 °C, jonka hartsin pehmentäminen onnistuu tässä desmearprosessissa. Gammabutyrolaktoni-liuotin toimii myös korkeamman lasittumispisteen omaavilla laminaateilla, joiden hartsit ovat kemiallisesti pysyvämpiä. (Polakovic, Yang, Thorn, Carano & Lafayette 2002.)

Lasittumislämpötila (T_g) on muutoslämpötila, jossa materiaalit muuttuvat kovasta ja lasimaisesta elastiseksi. Muutoslämpötilassa tapahtuu molekyyлисidoksissa heikentymisiä ja materiaalin ominaisuudet muuttuvat. (Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio 2009, 285, 335.)

Kylvyn liuottimen tarkoituksena on tunkeutua polymeerin hartsimatriisiin ja heikentää polymeerisidoksia pehmentäen hartsia, jotta se helpommin syöpyisi permanganaattikylvyssä. Kasto aika kylvyssä on 2 - 15 min ja lämpötila 60 - 85 °C. Liuotin toimii myös huoneenlämmössä, mutta kylpyä käytetään mieluiten lämmitettynä. Jos kasto aika kylvyssä on liian lyhyt, vain vähän hartsia poistuu perman-

ganaatissa, mutta jos käsittely kestää liian kauan, liuotin tunkeutuu syvemmälle kuin on tarpeellista ja jää hartsiin permanganaattiprosessin jälkeenkin huonontaan seinämän laatua. (Carano 2009a.)

2.1.2 Kaliumpermanganaattisyövytys desmearkäsittelyssä

Kaliumpermanganaattikylvyn tarkoituksena on poistaa hartsia hapettamalla hartsisidokset. Kylpy koostuu veteen liukenevasta kaliumpermanganaatista ja natriumhydroksidista, joka nostaa pH:n yli 11:n. Kasto aika (5 - 20 min), permanganaatti- ja hydroksidipitoisuudet ja lämpötila (70 - 85 °C) vaikuttavat lopputulokseen.

Hartsia ei ehdi syöpyä pois tarpeeksi, jos kasto aika kaliumpermanganaattikylvyssä on liian lyhyt. Toisaalta, jos aika permanganaatissa on liian pitkä, hartsia syöpyy syvemmältä kuin olisi tarpeellista, eikä reiän seinämästä tule tasainen. (Carano 2009a.)

Kaliumpermanganaatti KMnO_4 on voimakas hapetin, joka syövyttää epoksihartsia. KMnO_4 vastaanottaa elektronin, eli kaliumpermanganaatti pelkistyy kaliummanganaatiksi K_2MnO_4 . Kylvyssä permanganaatin pitoisuus on 40 g/l ja mangaanin < 25 g/l. Kaliumpermanganaatti pyrkii reaktiivisena aineena pelkistymään itsestäänkin kaliummanganaatiksi, mutta natriumhydroksidilisäyksen avulla pH pidetään sopivana säilyttämään kaliumpermanganaatti mahdollisimman stabiilina. Manganaatti hapetetaan takaisin permanganaatiksi kemikaalilisäyksen tai elektrolyyttisen regeneroinnin avulla.

2.1.2 Neutralointi desmearkäsittelyssä

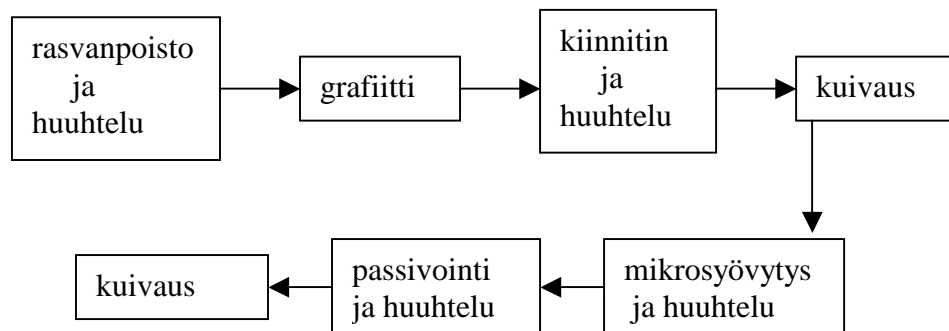
Neutraloinnin tarkoituksena on poistaa levyille ja reikiin jääneet permanganaatti- ja manganaattijäämät. Hapan kylpy neutraloi levyille jääneet emäksiset aineet. Kylpy sisältää 6 - 8 t-% rikkihappoa ja 10 - 20 t-% happopitoista neutralointi-

ainetta. Levyjen kastoajan pituus (5 - 20 min), kylvyn lämpötila (40 - 50 °C) ja kemikaalipitoisuudet vaikuttavat kylvyn tehokkuuteen. (Carano 2009a.)

2.2 Grafiittisuorametallointi

Piirilevyjen reikien seinämien galvanoinnissa onnistumiseksi on reikien seinämiin saatava sähköä johtava kerros. Suorametallointiprosessina käytetään mm. kemiallista kuparointia, jolloin palladiumin avulla kasvatetaan koko levyille ohut kuparikerros. Kuparikerroksen kasvattamisen sijaan on kehitelty erilaisia kuparittomia suorametallointi prosesseja, joiden kaikkien tavoitteena on saada myös reikiin ehyt kemiallinen pinnoite, jonka päälle voidaan galvanoida kuparia.

Elprintta Oy:ssä käytössä on sähköä johtava hiilidispersio-prosessi (kuviossa 2). Käsittelyprosessi perustuu grafiitin käyttöön sähköä johtavana kerroksena muodostamaan pinnoituksen reikien seinämissä.



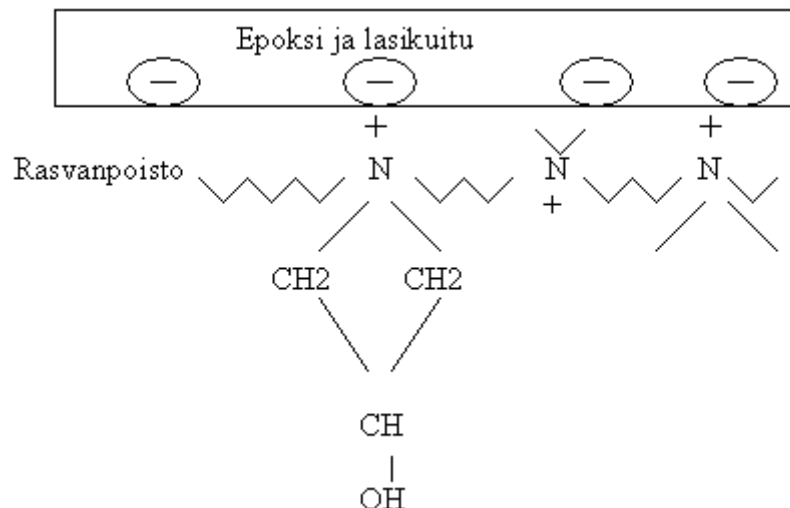
KUVIO 2. Grafiittiprosessin kuvaus

2.2.1 Rasvanpoisto suorametalloinnissa

Kylvyssä on puhdistavia liuottimia sekä kostutus- ja pinta-aktiivisuutta vähentäviä aineita puhdistamaan levyjen pinnat. Rasvanpoiston tarkoituksena on poistaa or-

gaanisia epäpuhtauksia ja parantaa grafiitin tarttuvuutta metallittomiin sähköä johtamattomiin kohtiin reikien seinämien hartsiin ja lasikuitusäikeisiin.

Hieman alkalinen (pH 9 - 11) liuos sisältää kationista polyelektrolyyttiä, joka saa aikaan positiivisesti varautuneen pinnan lasikuidulle ja hartsille auttaen elektrostaattisesti grafiittipartikkeleita tarttumaan. Kationinen polyelektrolyytti on polymeeri, jolla on vesiliuoksessa pysyvä positiivinen sähkövaraus. Kuviossa 3 nähdään, miten sähköä johtamattomaan epoksi- ja lasikuitupintaan tarttuvat positiiviset ionit, jotka vetävät puoleensa seuraavassa kylvyssä negatiivisia grafiittiin sioutuneita dispergointiaineita.



KUVIO 3. Epoksin ja lasikuidun pinta saa positiivisen sähkövarauksen (Electrochemicals Inc, 2007)

Tavoitteena on saada tasainen ja yhtenäinen pinta reiän sisäseinämään. Laminaatin rei'issä saattaa kuitenkin olla irrallisia lasikuitujäänteitä, jolloin pelkkä kationinen polyelektrolyyttiliuos ei onnistu kiinnittymään kunnolla, eikä saa aikaan täydellistä pinnoitusta. Käytössä on ultraäänikäsittely poistamaan lasikuitujäänteitä ennen johtavaa pinnoitetta. (Garlough, Carano, Carroll & Polakovic 2000.)

Ultraäänilaitteen muunnin luo nopeasti kulkevia korkeataajuuksisia ultraääni-

aaltoja (kavitaatioprosessi). Kavitaatio luodaan vaihtelemalla korkea- ja matalapaineaaltoja. Kavitaatio on pienten kuplien nopeaa muodostumista ja hajoamista nesteessä. Alhaisen paineen aikana kuplat kasvavat kunnes korkea painevaiheen aikana pusertuvat ja vapauttavat energiansa tunkeutuen pieniinkin koloihin irrottaen likaa hetkessä. Pienen koon ja suuren energian takia ultraäänipuhdistus toimii tehokkaasti pienissäkin rei'issä. (Carano 2009b.)

2.2.2 Grafiittikylpy suorametalloinnissa

Helposti kiinnittyvinä grafiittihiukkaset toimivat johtavana pinnoitteena kuparin galvanoinnissa. Grafiitti voi olla synteettisesti valmistettua tai luonnosta peräisin. Synteettisesti valmistettua grafiittia suositaan sen hyvän johtokyvyn vuoksi. Grafiittikylpy on dispersio. Dispergoituminen tarkoittaa aineen sekoittumista hienojakoisena erillisenä faasina toiseen aineeseen säilyttäen liuoksen stabiilina (Antila ym. 2009, 72).

Grafiitin kiteinen rakenne parantaa johtavuutta, mikä on etuna pienten reikien elektrolyytisessä pinnoituksessa paksummissa levyissä. Kiteinen rakenne on säännöllisesti järjestäytynyt, jolloin se esim. kiinnittyy helposti ja kiinteänä materiaalina sulaa tasaisesti (Antila ym. 2009, 295).

Samoin kiteinen rakenne grafiittidispersiossa alentaa ominaisvastusta, joka nopeuttaa myöhemmin tapahtuvaa elektrolyysiä ja saa aikaan tasaisen kuparikerroksen. Yleensä grafiittiprosessissa mikrosyövytyksen jälkeen monikerroslevyillä on resistanssi alle 300 ohmia, yleisimmin pysyen 30 - 35 ohmin rajoissa. Alhainen resistiivisyys mahdollistaa galvanoinnin optimiarvoilla ja parantaa galvanoitumiso ominaisuuksia. (Carano 2008.)

Kolloidikylvyssä grafiittipartikkelit (3,5 - 4 p -%) ovat liuenneena veteen. Kolloidit ovat hyvin hienojakoisia heterogeenisiä seoksia, joissa ainakin yhden komponentin hiukkaskoko on 1 - 500 nm. Hiukkaset ovat niin pieniä, että liuos näyttää homogeeniselta. (Antila ym. 2009, 72.)

Grafiittihiukkasten koon on oltava alle 1,5 μm , mieluummin 0,05 - 0,8 μm , jotta pinnoitteesta tulisi tasainen ja sen johtokyky ja kiteinen rakenne säilyisi.

Kolloidiliuoksessa on erikokoisia hiukkasia. Liuoksen hiukkaskoko pyrkii kasvamaan, jolloin grafiitti voi saostua. Grafiitin kolloidihiuksia estetään kasvamasta pumppaamalla liuosta hiukkasia hajottavien suuttimien läpi koko ajan ja lisäämällä stabilointiainetta pitämään dispersion aineet tasaisesti kylvyssä.

Kolloidikylvyn lämpötila pidetään niin alhaisena kuin mahdollista (10 - 24 °C). Koska grafiittikylpy on alkalinen sisältäen ammoniakkia, se liuottaa käsiteltävistä levyistä kuparia. Levyistä liuennut kupari nostaa kylvyn ionipitoisuutta ja johtokykyä. Grafiittikylpy on kolloidi, ja viskositeetin, ionikontaminaatiopitoisuuden tai liuoksen johtokyvyn nouseminen tuhoaa kolloidin, jolloin se geeliiytyy. Geelin muodostuminen alkaa näkyä, kun kuparipitoisuus dispersiossa ylittää 500 ppm. Saostuva aine muodostaa nestemäisen väliaineen kanssa hyytelömäisen saostuman, jolloin aineen hiukkaset ovat sitoneet väliaineen kokonaan tai osittain sisälleen (Antila ym. 2009, 74).

Geeli on muodostunut enimmäkseen grafiittipartikkeleista, joiden seassa on kuparia tai muita kontaminaation aiheuttajia. Geelin muodostuminen lyhentää kylvyn ikää. Kolloidiliuoksessa käytetään ei-ionista korroosion estoinhibiittejä, jotka eivät itsessään aiheuta geeliytymistä. Inhibiitit tehoavat myös jo geeliytyneeseen kolloidiin. (Bernards, Lafayette & Pham 2007.)

Kylpy sisältää grafiittihiukkasten lisäksi sidosaineita ja negatiivisesti varautuneita dispergointiaineita, pH:n säätöaineita ja pinta-aktiivisuutta vähentäviä aineita. Kylvyssä on veteen liukenevaa sidosainetta 0,01 - 20 p-%, joka sitoutuu grafiittipartikkeleihin. Sidosaime peittää grafiittipartikkelit ja auttaa grafiittipartikkelien tarttumista johtamattomaan pintaan. (Carano & Polakovic 2002.)

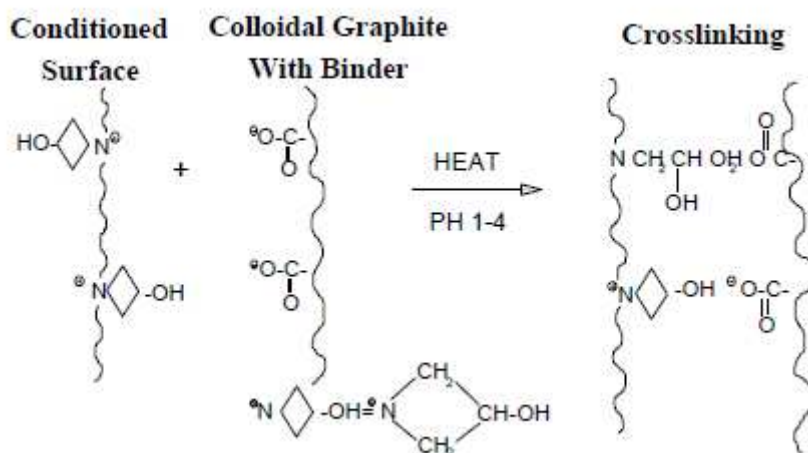
Sidosainetta pienempää kooltaan on negatiivisesti varautunut dispergointiaine. Dispergointiaineen tehtävänä on kiinnittyä grafiittipartikkeleissa kiinni oleviin sidosaineisiin. Lisäaine saa grafiittipartikkelit hylkimään toisiaan näin estäen muo-

dostumasta saostumia. Negatiivisesti varautuneen dispergointiaineen määrä (0,1 - 10 p-%) riippuu grafiittipartikkelien koosta ja niihin kiinnittyneistä sidosaineista. Lisäksi grafiittipartikkelien negatiiviset varaukset elektrostaattisesti kulkevat kohti rasvanpoistossa positiivisen varauksen saaneita hartsia ja lasikuitusäikeitä. (Carano & Polakovic 2002.)

Liuos on lievästi emäksistä, pH 8,5 - 9,6. Kylvyssä pH on säädetty puskuriliuoksen avulla ja säilytetään oikeana ammoniakkilisäyksellä. Pintajännitystä vähentävän aineen lisäys (0,1 - 1 p-%) auttaa grafiittipartikkeleita paremmin tunkeutumaan pieniinkin reikiin.

Grafiittikylvyssä negatiivisesti varautunut grafiittipartikkeli kiinnittyy liuoksesta levyn pintaan. Grafiittipartikkeleiden sidosmolekyylien karboksyyli-ionit tarttuvat rasvanpoistosta levyllä tulleeseen positiivisesti varautuneeseen pintaan saaden aikaan polymeroitumisreaktion, joka näkyy kuviossa 4.

Reaktio johtaa grafiittikerroksen osittaiseen polymerisoitumiseen, joka tapahtuu kuivauksessa, jolloin grafiittimolekyylit kiinnittyvät toisiinsa lämmön vaikutuksesta. Ristisilloittumisessa (crosslinking) polymeeriketjujen välille muodostuu kemiallisia sidoksia.



KUVIO 4. Crosslinking reaktion mekanismi (Carano 2008)

Reaktio muodostaa tasaisen grafiittikerroksen hartsin ja lasikuidun päälle. Ylimääräinen grafiitti, mikä ei ole reagoinut positiivisen H^+ -ryhmän kanssa, poistetaan ennen levyn kuivausta. Grafiittipartikkelien kiinnittyminen on nopeaa ja liuos on heti uudelleen käytettävissä. (Thorn, Polakovic & Mosolf 1995.)

2.2.3 Kiinnitin suorametalloinnissa

Grafiitin jälkeinen rikkihappopohjainen, 0,1 - 5 t-%, kiinnitinkylpy on suunniteltu poistamaan ylimääräisen kiinnittymättömän grafiitin. Kiinnittimen sisältämä happo neutraloi karboksyyli-ryhmän (anionisen varauksen) sidosmolekyylissä parantamisen pinnoituksen ristisilloitusta. (Carano 2008.)

Kun sähkövaraus on kerran neutraloitu, grafiittipartikkelit, jotka eivät kiinnittyneet rasvanpoistosta tullessiin positiivisiin varauksiin, saostuvat. Ylimääräisten grafiittipartikkeleiden saostumisen jälkeen sakkautunut grafiitti poistetaan seuraavassa vesihuuhtelussa ennen kuivausta. Levyn pinnalle jää yhtenäinen ja ohut johdava grafiittipinnoite.

Kiinnittimen jälkeisen kylmävesihuuhtelun jälkeen seuraa kuivausyksikkö. Sen tehtävänä on poistaa kosteus ja kiinnittää pinnoite eristeeseen. Osittainen grafiitin polymerisoituminen tapahtuu lämmön avulla kuivausyksikössä. Sähköjohtavassa pinnoitteessa ei ole huokoisuutta eikä epätasaisuutta. (Carano 2009c.)

2.2.4 Mikrosyövytys suorametalloinnissa

Grafiittikerroksen polymeroinnin ja kuivauksen jälkeen seuraa natriumpersulfaattipohjainen mikrosyövytys. Laminaattilevy on tässä vaiheessa pinnoitettu kauttaaltaan ohuella grafiitilla. Mikrosyövytyksen tarkoitus on poistaa grafiittipartikkelit kuparipinnalta. Kylpy heikentää grafiittipinnoitetta syövyttämällä alla olevaa kuparia. Grafiittikerros on riittävän huokoinen, jotta mikrosyövytys pääsee pureutumaan sen alla olevaan kupariin. Kuivunut grafiittikerros irtoaa kuparipinnan

päältä. Syövytysaine syövyttää kuparia, eikä poista grafiittikerrosta, mikä on kiinnittynyt lasikuituun ja hartsiin. Grafiittikerrokseen mikrosyövytys ei vaikuta oleellisesti. Mikroetsin jälkeen pinta on huuhdottava, jotta irtoavat grafiittijäänteet poistuvat eivätkä hidasta myöhemmin tapahtuvaa galvanointia. (Thorn, Polakovic & Mosolf 1997.)

2.2.5 Passivointi suorametalloinnissa

Kuparin hapettumisen estämiseksi voidaan käyttää lievästi hapanta passivointikylpyä, jonka vaikuttavana aineena voidaan käyttää mm. etyleeniglykolia sisältäviä liuoksia. Levyt kuivataan kuivausyksikössä ennen resistin laminointia. Passivoinnin käyttö ei ole välttämätöntä, jos piirilevyt laminoidaan välittömästi suorametalloinnin jälkeen.

2.3 Kuvion kehitys

Grafiittisuorametalloinnin jälkeen levyt laminoidaan uv-valotettavalla resistillä. Piirilevyn kuvio tulee valottamalla resistille negatiivifilmin johdinkuvio. Kuvion valottamista seuraa valotettujen kohtien kehittäminen, samalla kun valottumattomat kohdat liukenevat pois.

Kehitysluos sisältää 0,8 - 1 t-% kaliumkarbonaattia, kylvyn pH on noin 10,5. Tuoreessa veteen tehdyssä liuoksessa karbonaatti on tasapainossa bikarbonaatin kanssa. Kun karbonaattia kuluu kehitysprosessin aikana resistin karboksyylihaporyhmien neutraloimiseen, reaktion tuloksena kylpyyn tulee lisää bikarbonaattia ja liuennutta resistiä. Silloin liuoksen pH laskee ja kehittyminen hidastuu.

Resistin valinnassa on otettava huomioon, että sen tulee kestää irtoamatta kehitystä seuraavat käsittelyt. Happopitoisen galvanointikylvyn ja toisaalta alkalisen syövytyksen jälkeen resistin tulee myös lähteä irti silloin, kun sitä ei enää tarvita. (Coombs 2008, 26.2.)

Kehitysluoksessa kylvyn toimintaan vaikuttavat pitoisuudet ja pH, lämpötila (noin 30 °C) ja kasto aika kehitysluoksessa. Kemikaalin määrä vaikuttaa, koska vesiliukoinen resisti saattaa ylikehittyä liian vahvassa liuoksessa ja liian laihassa liuoksessa resisti ei kehity, jolloin johdinten välit eivät aukene kunnolla. (Carano & Dietz 2009.)

Kehityskoneen nopeus valitaan siten, että resistin irtoamispiste, missä kupari paljastuu, on alle puolenvälin tai puolessa välissä kehitysluoksen vaikutusmatkalla, jotta liuos ei ehtisi vaikuttamaan valottuneeseen resistiin.

Suuttimilta tuleva paine kehitysluoksessa ja ensimmäisessä huuhtelussa vaikuttavat valottumattoman resistin poisliukenemiseen. Suuttimilta tulevat suihkut saavat vain vähän koskettaa toisiaan. Jos suihkut osuvat toisiinsa levyn pinnan yläpuolella, niiden antama irrottamisenergia vähenee eikä kehitys onnistu kunnolla.

Kehityskammioihin jäävät sitkeät resistien jäänteet ovat reaktiotuotteita kovasta vedestä ja resististä. Suuttimien paine on tärkeää myös ensimmäisessä huuhtelussa. Ensimmäisessä huuhteluvedessä veden kovuus on korkeampi kuin varsinaisessa kehitysluoksessa, joten jäänteet huuhtelukammiossa ovat tiukassa. (Sedlak 2009a.)

3 GALVANOINTI JA SYÖVYTYS

Kuparia kasvatetaan reikiin ja johdinkuviolle. Galvanoinnissa kuparin päälle tulee lisäksi tinaa, joka suojaa kuparipintaa syövytyskylvyn vaikutukselta.

3.1 Galvanointi

Johdinkuviolle kasvatetaan kuparia elektrolyyttisesti 25 - 30 µm. Reikien esikäsitelyn seurauksena reikien sisäseinämissä on sähköä johtava grafiittikerros, johon kupari kasvaa myös. Kuparikylpy on rikkihappoa ja kuparisulfaattia sisältävä hapan liuos. Ulkopuolisen tasavirtaisen sähkövirran ansiosta kuparianodeilta saadaan siirtymään kuparia galvanoitavalle levyille, joka toimii katodina.

3.1.1 Esikäsitely ennen galvanointia

Kuparointikylpyä ennen levyjen pinta puhdistetaan rasvanpoistossa ja mikrosyövytyksessä. Rasvanpoistona on happopitoinen kylpy poistamaan sormenjälkiä ja puhdistamaan pintaa. Kylvyssä olevat pinta-aktiiviset aineet alentavat pintajännitystä parantaen veden kostutuskykyä siten irrottaen likaa.

Natriumpersulfaatti toimii tehokkaana mikrosyövyttäjänä poistaen hapettumat ja jäänteet edellisistä käsittelyistä. Persulfaattia käytetään 100 - 200 g/l ja lisänä 93 p-% rikkihappoa 20 ml/l. Persulfaatti-ionit vedessä hapettavat kuparin Cu^{2+} -ioniksi. Metallinen kupari levyllä hapettuu ja luovuttaa elektroneja persulfaatille, joka muodostaa kuparisulfaattia liuokseen. Rikkihappo auttaa kuparin liukenemisessa. Mikrosyövytyksessä 1 - 2 µm kuparia hapettuu Cu^{2+} -ioniksi ja liukenee pois. Metallinen kupari natriumpersulfaatissa muodostaa kuparisulfaattia kaavan mukaan:



Rikkihappokasto ennen kuparikylpyä säilyttää kuparikylvyn puhtaampana estäen mikrosyövytysjäänteiden kulkeutumisen.

3.1.2 Kuparin galvanoiminen

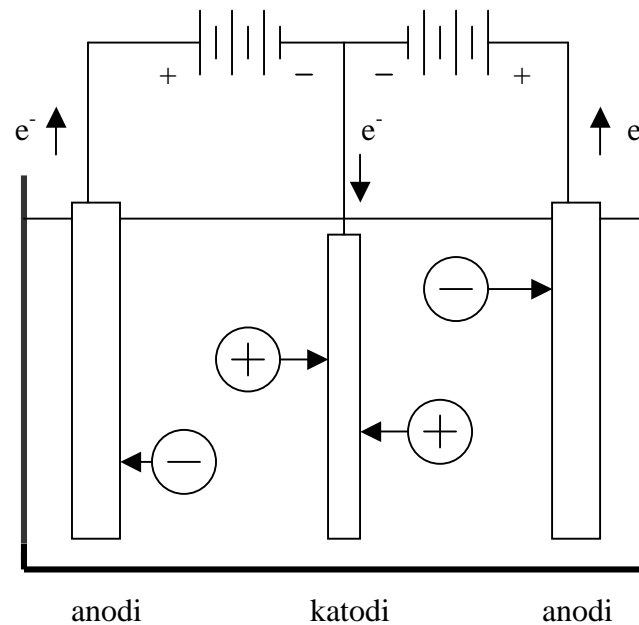
Kuparin galvanoimisliuos sisältää liukenevaa kuparisuolaa, pentahydraatti kupari-sulfaattia 60 - 100 g/l, jossa on kuparia 15 - 25 g/l, happopitoista elektrolyyttiä, rikkihappoa 160 - 220 ml/l, joka on riittävä määrä parantamaan sähkönjohtavuutta kylvyssä, kloridia 40 - 60 mg/l ja lisäaineina mm. kirkasteita, kiiltolisä-, stabi-lointi- tai pinta-aktiivisuutta vähentäviä aineita parantamaan pinnoitusta. (Martin 1996.)

Kuparisulfaatti on ioniyhdiste, joka hajoaa liuetessaan ioneiksi, kupari-ioniksi (Cu^{2+}) ja sulfaatti-ioniksi (SO_4^{2-}). Koska ionit kantavat sähkövarausta, ioniyhdisteiden liuokset johtavat sähköä ja liuosta voi kutsua elektrolyyttiliuoksiksi (Antila ym. 2009, 65).

Kuparikylvyn lämpötila on 20 - 25 °C. Mekaanisella katodien liikutuksella parannetaan metalli-ionien virtausta reikiin, samoin ilmapuhalluksella sekoitetaan kylpyä. Pinnoitusnopeus on noin 0,44 $\mu\text{m}/\text{min}$ virrantiheydellä 2 A/dm^2 . Pinnoitusajaksi lasketaan 40 - 60 min. Tavoitteena on saada reikien seinämiin kuparia 25 μm . Tämä määrä riittää tekemään levyn sähköä johtavaksi puolelta toiselle. (Coombs 2008, 29.6.)

Kylvyn pinnoittamisominaisuutta kuvastaa ”throwing power” (tunkeutumiskyky). Throwing power tarkoittaa elektrolyyttien kykyä saada aikaan tasainen kerrostuma katodille, eli myös levyn reikiin pinnoittuu tarpeeksi kuparia. 100-prosenttinen throwing power pinnoittaa pintaan ja reikiin yhtä paljon kuparia, 50-prosenttinen throwing power pinnoittaa reikiin puolet vähemmän kuparia kuin pintaan. Kiiltolisäaineet vaikuttavat pinnoituksen tasaisuuteen.

Kuparianodit sijoitetaan katodin, kuparoitavan levyn, molemmille puolille kohtisuoraan. Kuviossa 5 näkyy levy katodina ja sen toisella puolella oleva anodi.



KUVIO 5. Elektrolyysin periaate

Ulkoisen virtalähteen avulla säädetään virtaa elektrodeille. Katodisen virrantiheyden, $1 - 3,5 \text{ A/dm}^2$ (yleensä $2 - 3 \text{ A}$), avulla lasketaan levyllä galvanoitavan kuparin määrä. Samassa ajassa liian korkealla virrantiheydellä kuparia kasvaa liikaa, pinta ”palaa” ja alhaisella virrantiheydellä galvanoitumisnopeus hidastuu.

Anodisen virrantiheyden ollessa $0,5 - 1,75 \text{ A/dm}^2$ kuparin liukeneminen anodeilta on optimaalista. Virtalähteistä syötetty virranmäärä katodeille saapuu samansuuruisena anodeillekin, mutta koska anodien pinta-ala on suurempi kuin katodien, anodien virrantiheys on pienempi. Anodien pinta-ala määrittelee anodisen virrantiheyden.

Anodien pinta-alan on oltava suurempi kuin katodina toimivien levyjen, jotta pinnoituksesta tulisi mahdollisimman tasainen. Huono metallinjakauma syntyy myös, jos anodien etäisyys katodista on liian pieni tai anodit eivät ole kohtisuoraan katodeja vastaan.

Hyvät kontaktit ovat myös välttämättömiä hyvän virranjakautumisen ja tasaisen pinnoituksen aikaansaamiseksi. Anodin ja katodin välinen jännite riippuu virran tiheydestä. Jännitettä on oltava niin paljon, että haluttu virta saavutetaan.

Elektrolyysissä tapahtuu hapettumis-pelkistymisreaktio. Anodi hapettuu ja luovuttaa elektronin, kupari-ionin (Cu^{2+}), ja katodi pelkistyy ja ottaa sen vastaan. Saostuva kupari katodille tulee elektrolyyttiliuoksesta ja kuparianodista liuokseen. Hyötysuhde galvanoinnissa kertoo miten hyvin kupari liukenee anodilta ja saostuu katodille.

Elektrodeilla tapahtuvat omat reaktiot:

Anodi (+): $\text{Cu (s)} \Rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$

Katodi (-): $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \Rightarrow \text{Cu (s)}$

Elektrolyytisessä kuparoinnissa pinnoitusnopeus riippuu ajasta ja virrasta noudattaen Faradayn lakia (Antila ym. 2009, 197).

Faradayn vakio, 96500 ampeerisekuntia, osoittaa sähkövarauksen määrän, joka on yhdellä moolilla elektroneja.

$$Q = I t = z n F$$

Q = sähkövaraus, joka tarvitaan ainemäärän pelkistämiseen tai hapettamiseen elektrodireaktiossa

I = virta (A)

t = aika sekunteina (s)

z = reaktiossa siirtyneiden elektronien määrä, saadaan kaavasta $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \Rightarrow \text{Cu}$, jossa 2 elektronia siirtyy ($2 e^-$) = 2

n = ainemäärä mooleina

F = Faradayn vakio (96487 As/mol)

Tarvittava aika galvanoitavalle pinta-alalle (10 dm^2) $2,5 \text{ A/dm}^2$ virrantiheydellä, jotta saataisiin $25 \text{ }\mu\text{m}$ kuparia:

$$Q = I t = z n F \Rightarrow t = z n F / I \quad n = m / M \quad m = \rho * V \quad V = A * d \quad n = \rho A d / M$$

$$t = z F \rho A d / I M$$

$$\rho = \text{kuparin tiheys } (8,96 \text{ g/cm}^3 = 8960 \text{ g/dm}^3)$$

$$d = \text{haluttu pinnoitteen paksuus } (25 \text{ }\mu\text{m} = 0,00025 \text{ dm})$$

$$J = \text{käytetty virrantiheys } (2,5 \text{ A/dm}^2) \quad J = I / A \quad \text{eli } I = J A$$

$$A = \text{pinta-ala } (\text{dm}^2)$$

$$M = \text{kuparin moolimassa } (63,55 \text{ g/mol})$$

$$t = z F \rho A d / J A M \Rightarrow z F \rho d / J M$$

$$t = \frac{2 * 96487 \text{ As/mol} * 8960 \text{ g/dm}^3 * 0,00025 \text{ dm}}{2,5 \text{ A/dm}^2 * 63,55 \text{ g/mol}} = 2720 \text{ s} = 45 \text{ min}$$

joka on siis tarvittava aika 10 dm^2 :n pinta-alalle, jotta saadaan $25 \text{ }\mu\text{m}$ kuparia käytetyllä virrantiheydellä ($2,5 \text{ A/dm}^2$) teoriassa. Tämä on keskimääräinen tarvittava aika kuparin saostumiselle kohtisuoraan anodeja olevalle katodille, mutta käytännössä tarvitaan enemmän, jotta reikiin saataisiin myös tarpeeksi kuparia. Virrantiheys katodilla muodostuu korkeammaksi kapeilla johtimilla ja alhaisemmaksi suuremmilla kuparipinta-alueilla.

Galvanointireaktiossa elektrolyyttiliuoksessa katodille pelkistyy kuparia tai vetyä. Kun katodin lähellä elektrolyytissä on kuparia riittävästi, jalompana kupari pelkistyy ensimmäisenä. Esim. liian suurella virrantiheydellä kuparia nopeampana kulkeutuu rikkihaposta tulevia H^+ -ioneja katodille, jossa silloin tapahtuukin vedyn pelkistymistä. Vapautuva vety voi muodostaa kuparin kanssa yhdisteen (kuparihydridin), joka aiheuttaa huokoista pinnoitetta. Kupari ei pinnoitu 100 prosentin tehokkuudella vedyn muodostumisen takia.

Kylvystä suodatetaan epäpuhtauksia. Anodeista liukenee metalli-ioneja (Cu^{2+}) elektrolyysin aikana. Myös hienoja kuparipartikkeleita irtoaa liuokseen. Kupari-anodeihin lisätty fosfori (20 - 800 ppm) muodostaa anodien liuetessa mustan hy-

vin kiinnittyvän filmin anodien päälle. Filmi estää pienten kuparipartikkeleiden liukenemisen ja samalla vähentää kuparianodien alttiutta hajottaa orgaanisia lisäaineita elektrolyytissä. Fosforin lisäys estää irtoavien kuparipartikkelien muodostumisen, mutta liika fosfori vähentää sähkönjohtavuutta.

Hapen määrä (fosforia lisätessä) tulisi olla mahdollisimman alhainen, alle 2 ppm, jotta fosforifilmi ei alkaisi irrota. Kuparin valmistuksessa rakenne ja raekoko vaikuttavat myös filmin irtoamiseen prosessin aikana. Fosforoitujen kuparianodien puhtaus, mieluummin yli 99,9999 %, vähentää mustafilmin irtoamista. (Yajima, Kakimoto & Ikenoya 2004.)

Mustasta fosforifilmistä irtoaa partikkeleita, minkä riskiä vähennetään käyttämällä polypropyleenisuodatinpusseja fosforoitujen anodien päällä. Alle mikrometrin kokoiset partikkelit tukkivat suodatinkangasta. Suodatinkankaan tukkeutuminen vaikeuttaa elektrolyyttivirran kulkemista anodeilta ja saattaa estää anodien toimimisen kokonaan.

Kiiltolisä parantaa pinnoitteen ominaisuuksia ja yhdessä muiden lisäaineiden kanssa laajentaa käytettävää virrantiheysaluetta. Kiiltolisää kuluu enemmän korkeammilla virrantiheyksillä, tai kun kylvyssä on epäpuhtauksia. Kiiltolisän puute saa aikaan huokoista ja heikkoa pinnoitetta. Kiiltolisää lisätään ampeerituntien mukaan.

Kloridipitoisuus (40 - 60 mg/l) on kylvyn toiminnalle ratkaiseva tekijä. Se tukee lisäaineiden toimintaa ja varmistaa anodien tasaisen liukenemisen. Korkeammassa lämpötilassa (>30 °C) kloridipitoisuus laskee nopeammin. Kulumiseen pääasiassa vaikuttaa kylvyn lämpötila ja anodien pinta-ala. Kloridin kulutus kasvaa uusien anodien filmin muodostuessa. Alhainen kloridipitoisuus aiheuttaa heikkoa, epätasaista pinnoittumista tai rosoisuutta korkealla virrantiheyden alueella. Korkea pitoisuus aiheuttaa anodien polarisaatiota, jonka merkinä on kellertävänvalkoinen kupari I kloridi-filmi anodien pinnalla.

3.1.3 Tinan galvanointi

Kuparin päälle galvanoidaan tinaa noin 7 µm, joka riittää estämään kuparin syöpmisen syövytysliuoksessa. Matta tina kestää alkalista syövytysainetta. Tinakylvyn puhtautta kuparikylvystä tulevalta kloridikontaminaatiolta suojataan rikkihappokastolla.

Tinakylpy sisältää 40 g/l tinasulfaattia, jossa on tinaa 20 g/l. Rikkihappoa kylvyssä on 10 - 12 t-% parantaen sähkönjohtavuutta. Kiiltolisäaineita lisätään ampeerituntien mukaan.

Tinakylvyn elektrolyysissä metalli-ionit kulkevat positiiviselta anodilta negatiiviselle katodille elektrolyytin kautta. Elektrodeille syötetty virta pinnoittaa tinaa katodeille. Tina on liuoksessa ioneina Sn^{2+} , mutta hapettuu neliarvoiseksi ja muodostaa oksidi-yhdisteitä (SnO_2) samalla samentuen kylpyä. Suodattamalla voi poistaa neliarvoista tinaa.

Anodit ovat 99,99 % puhdasta tinaa, joiden etäisyys katodina toimivista levyistä on 15 - 20 cm. Tina-anodit on suojattu polypropyleenisuodatinpusseihin. Katodinen virrantiheys on 0,1 - 3 A/dm² ja anodi/katodi suhde minimissään 1:1. Pinnoitusnopeus kylvyllä on 0,66 µm/min virrantiheydellä 1,5 A/dm². Pinnoitettu tina on metallisena pintana pehmeää ja helposti vahingoittuvaa. (Coombs 2008, 29.21.)

3.2 Resistinpoisto

Resistinpoisto on alkalinen vesiliuos, jossa laminoitu ja valotettu kalvo poistetaan. Resistin strippausliuos neutraloi resistin ja resisti liukenee tai hajoaa liuokseen.

Natriumhydroksidi- ja kaliumhydroksidipitoisissa resistinpoistoissa vaikuttavien aineiden molekyylin aktiivinen osa on hydroksidi, joissa natrium tai kalium yksistään neutraloi varauksen. Niiden huonoja puolia on hidas resistin irtoaminen, lyhyt

käyttöikä, tinan syövyttämistäipumus ja resistin irtoaminen isoina levyinä. KOH- ja NaOH-resistinpoistot pehmentävät resistin irrottaen sen eivätkä pilko sitä. Isot resistin riekaleet jäävät kiinni kuparipintoihin ja tukkivat suodattimet.

Epäorgaaninen natrium tai kalium voidaan korvata orgaanisella positiivisesti varautuneella amiinilla, kuten on tehty käytettäessä resistinpoistossa neutralointiaineena monoetanoliamiinia (MEA). MEA reagoi vedessä tuottaen pieniä määriä hydroksideja veteen. Reaktio on palautuva, ja MEA pyrkii kohti reagoimattomaan tilaansa. Kylpy sisältää korroosion estoinhibiittejä, joten se ei syövytä syövytys-resistinä käytettävää tinaa.

Resistinpoisto sisältää myös liuennutta kuparia. Liuennut kupari resistinpoistossa toimii katalysaattorina, mikä nopeuttaa kuparipinnan värjäytymistä.

Resistijäämät suodatetaan liuksesta pois. Oikean tyyppisien suodattimien valintaan tulee kiinnittää huomiota.

Kunnollinen huuhtelu syövytyksen jälkeen estää resistin adheesion (lock in), joka tekee resistin poistamisen vaikeaksi. (Coombs 2008, 34.5; Sedlak 2009b.)

3.3 Syövyttäminen

Kuparin syövyttämiseen voidaan käyttää erityyppisiä liuoksia. Happopitoisia rikkihappo-vetyperoksidipohjaisia tai emäksisiä kylpyjä. Emäksisiä vaihtoehtoja on ammonium- ja kuparikloridikylvyt.

Ammoniumkloridisyövytyskylvyssä on ammoniumkloridia 170 - 190 g/l ja kuparia 140 - 165 g/l pH:n ollessa 8 - 9,5 (+20 °C). Toimintalämpötila on + 44 - +52 °C. Lämpötila vaikuttaa syövytysnopeuteen, joka on noin 35 µm/minuutti + 48 °C kuparipitoisuudella 135 - 165 g/l.

Syövyttämisen onnistumiseen vaikuttaa kylvyn stabiilisuus. Kylvyssä olevan vapaan ammoniakkin ja ammoniumkloridin määrä ja lisäksi oikean happitason säilyt-

täminen pitävät syövytysnopeuden tasaisena kuparikompleksin hapettamiseksi. (Coombs 2008, 34.7, 34.8.)

Syövytyskylvyssä kupari- ja kloridipitoisuudet vaikuttavat tiheyteen ja ominaispainoon, jota ominaispainomittari mittaa jatkuvasti. Ominaispainomittarin noustessa käynnistyy automaattinen syövytysliuoksen tuorestaminen, jolloin uutta kuparitonta ammoniumkloridiliuosta tulee kylpyyn lisää samalla poistaen käytettyä kylpyä yhtä paljon. (King 1972.)

Syövytyskylvyn kuparipitoisuus nousee käytössä, jolloin samanaikaisesti kloridipitoisuus laskee, samoin pH. Kylvyn pH:ta ja ammoniakkin määrää säädellään poistoilman avulla, joka on kuitenkin vaikeaa. Kylpyä tuorestetaan ominaispainon (1,19 - 1,22 + 48 °C) noustessa ylärajalle, jolloin tuoresteen avulla nousee kloridin ja ammoniakkin määrä liuoksessa. Kylvyssä tulisi olla kloridia ainakin 25 - 30 g/l enemmän kuin kuparia.

Kupari toimii myös katalyyttinä syöpymistä aiheuttavalle reaktiolle, joten liian alhainen kuparipitoisuus ei käynnistä reaktiota. Liuenneen kuparin pitoisuus (taulukossa 1) vaikuttaa syöpyvän kuparin määrään.

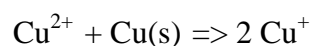
TAULUKKO 1. Liuenneen kuparin määrän vaikutus (Coombs 2008, 34.9)

liuoksessa olevan kuparin määrä	vaikutus syövytystapahtumaan
alle 80 g/l	syövytysaika pitenee
80- 120 g/l	syövytysaika hitaampi ja liuoksen kontrollointi vaikeaa
135-165 g/l	syövytysnopeus hyvä ja liuos stabiili
yli 165 g/l	liuos ei ole stabiili vaan pyrkii sakkautumaan

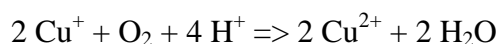
Syöpymisreaktiossa kupari liukenee hapettumalla, liukenemalla ja kompleksoitumalla.

Kuparilla on kolme erilaista olomuotoa: metallinen kupari Cu (s), sininen vesiliukoinen kupari Cu²⁺-ioni tai välimuoto Cu⁺-ioni, yleensä valkoista väriltään, jonka liukoisuus veteen on heikkoa. Hapettua kupari luovuttaa elektroninsa ja muuttuu väriltään metallisesta kuparista siniseksi kupariksi.

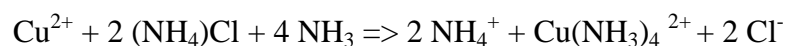
Kuparimetalli Cu (s) piirilevyn pinnassa reagoi kylvyssä olevan kupari-ionin Cu²⁺ (sininen) kanssa muuttuen 2 Cu⁺-ioniksi (valkoinen),



ja tuloksen 2 Cu⁺ tulisi välittömästi hapettua ilman hapen (joka vedetään syövytysaineen läpi) avulla takaisin Cu²⁺-ioniksi, joka on valmis syövyttämään lisää metallia. Käytetty happi muuttuu vedeksi käytetyssä syövytysaineessa.



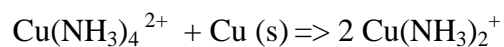
Ammoniumkloridi ja ammoniakki helpottavat reaktion tapahtumista, koska yhden arvoinen Cu⁺-ioni liukenee vain ammoniakin (NH₃) läsnä ollessa, joten toimiakseen kylvyssä on oltava vapaata ammoniakkia:



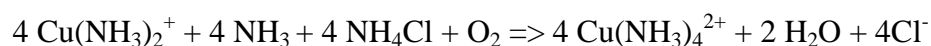
Kupari siis on syövytyskylvyssä sitoutuneena kompleksiksi Cu(NH₃)₄²⁺-ioneina.

Reaktiota syövytystapahtumassa:

Kahdenarvoinen kuparikompleksi-ioni syövyttää metallista kuparia, seurauksena yhdenarvoisia kuparikompleksi-ioneja,



jonka jälkeen yhdenarvoinen kuparikompleksi-ioni ammoniakin läsnä ollessa hapettuu takaisin kahdenarvoiseksi syövyttäväksi ioniksi.



Kylvyssä on useita kemikaaleja (taulukko 2) ja lisäksi lisäaineita, jotka nopeuttavat reaktioita ja estävät alle syöpymisen.

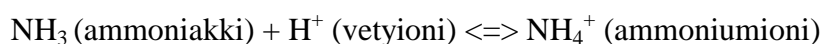
Syövytystuoreste toimii reaktiossa kuparin kantajana, reaktion saa aikaan ilma.

TAULUKKO 2. Ammoniakkisyövytyskylvyn vaikuttavat ainesosat (Coombs 2008, 34.7)

ainesosa	tehtävä
Kupari-ioni Cu^+	hapettava tekijä, joka reagoi ja liuottaa metallista kuparia
vapaa ammoniakki	säilyttää liuenneen kuparin liuoksessa
ammoniumkloridi NH_4Cl	nostaa syövytysnopeutta, säilyttää liuoksen stabiilina ja sitoo kuparin itseensä
ammoniumhydroksidi NH_4OH	toimii kompleksointiaineena ja pitää kuparin liuenneena
ammoniumbikarbonaatti NH_4HCO_3	puskuriliuos, joka säilyttää puhtaana reiät ja pinnat
ammoniumfosfaatti $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	säilyttää puhtaana tinapinnan
ammoniumnitraatti NH_4NO_3	nostaa syövytysnopeutta ja säilyttää tinapinnan puhtaana

Syövytyslaitteiston alipaine saadaan aikaan poistoimulla, jolla vedetään ilmaa syövytysaineen läpi, tarkoituksena hapettaa Cu^+ -ioni Cu^{2+} -ioniksi syövytysreaktion jatkumiseksi. Liian tehokkaalla ilmanpoistolla ammoniakkia haihtuu liikaa. Teoreettinen syövytysaineen läpi kulkevan ilman määrä on vain $3 \text{ litraa/dm}^2 \cdot 35 \mu\text{m}$ syövytettyä kuparilaminaattia. Kuitenkaan kaikki läpikulkeva happi ei reagoi Cu^+ -ionin kanssa, joten tarvittava määrä on suurempi. Vaadittavan ilman todellinen määrä riippuu myös suuttimien koosta tai siitä, mistä ilma tulee. (Jawitz 1997, 15.6.)

Todennäköisesti ammoniumkloridisyövytystä käytettäessä ilmaa vedetään kylvyn läpi liikaa, koska silloin ammoniakin katku syövytyslaitteiston ympärillä vähenee. Seurauksena on vaara pH:n laskemisesta liian alas. Kylpyyn voi silloin muodostua sakkaa. Alhainen pH vaikeuttaa syövytystä, koska ammoniakkireaktion on oltava tasapainossa.



pH-asteikko kuvaa happamuutta, ja kun pH nousee yhdellä, vetyionien määrä vähenee 10-kertaisesti. pH säättää syövytyskylvyssä vapaan ammoniakin määrää.

Korkeassa pH:ssa on vähän H^+ -ioneja, joten syövytysaineen ammoniakkin tasapainoreaktion mukaan vapaata ammoniakkia on vähemmän ammoniummuodossa. Ammoniumionien suuri osuus ei ole suotavaa, koska se ei voi sitoutua Cu^+ -ionin kanssa, joka olisi välttämätöntä syövytystapahtumalle.

Syövytys nopeutuu korkeammassa pH:ssa, mutta myös irrottaa resistin, jos sitä käytetään syöpymisen estosuojana. pH:n ollessa 9,25 koko ammoniakkin määrästä puolet on vapaana ammoniakkina ja toinen puoli ammoniumioneina. Reaktio on kuitenkin palautuva riippuen pH:sta, joten kun pH laskee 8,25:een, H^+ -ionien määrä on suuri ja vain 1/10 on vapaana ammoniakkina ja loput syövytystä hidastavana ammoniumionina. pH on siten myös oleellista syövytysnopeudelle, kuitenkin pH on riippuvainen myös kuparin määrästä kylvyssä. Korkea kuparipitoisuus toimii korkeammalla pH:llakin.

Vapaan ammoniakkin vähäisyys, kylpyyn joutunut vesi tai korkea kuparipitoisuus kloridipitoisuuteen verrattuna saostavat kylpyä altaan pohjalle ja suuttimiin. Kylvyssä muodostuvasta ammoniumkuparikompleksista ei kuparia voida helpolla saostaa, joten käytetty kylpy on palautettava valmistajalleen tai lähetettävä ongelmajätteen käsittelyyn.

Vahvojen kemikaalien johdosta laitteistossa on otettava huomioon syöpymistä kestävät materiaalit. (Coombs 2008, 34.6.)

3.4 Tinanpoisto

Galvanoitujen johtimien ja reikien päällä on galvaaninen tina, joka toimii levyissä syövytysresistinä. Ylimääräisen kuparin syövyttämisen jälkeen tinaa ei tarvita. Tinan poistamiseen käy typpihappopohjaiset stripperikylvyt.

Tinanpoisto sisältää typpihappoa 20 p-%, rautaioneja (F^{3+}) 5 p-% ja alle 1 p-% happeutumisenesto- ja pintajännitystä vähentäviä aineita. Tinanpoisto irrottaa tinaa 150 - 200 g/l:lle, jonka aikana typpihappopitoisuus laskee 12 - 14 p-%:iin.

Puhtaana metallina tinalla ei ole sähköistä varausta. Liuetakseen metallilla olisi oltava positiivinen varaus. Tinan strippausreaktiossa hapettimena toimiva typpihappo poistaa tinalta elektroneja jättäen tinalle positiivisen varauksen. Tinan Sn(s) olisi hapetuttava täydellisesti Sn^{4+} -ionimuotoon irrotakseen kokonaan.

Tinasuolat ovat yleensä veteen liukenemattomia. Strippauksen aikana muodostuu tinaoksidia, joka ei liukene typpihappoonkaan. Tinaoksidi pyrkii sakkautumaan, mutta pinta-aktiiviset aineet säilyttävät tinaoksidin strippausliuoksessa dispergoituneena.

Kupari syöpyy tinanpoistossa herkästi. Inhibiittorien lisäys liuokseen vähentää kuparin syöpymistä, mutta siitä huolimatta käytetty tinanpoisto sisältää noin 1 - 2 g/l liuennutta kuparia. (McKesson 2009.)

4 LOPPUPINNOITUKSIA

Piirilevyt ovat pohjina komponenteille, jotka voidaan kiinnittää levyllä olevaan juotettavaan pinnoitteeseen. Kupari itsessään on juottuva metalli, mutta helposti hapettuvana se ei ole käyttökelpoinen kovin pitkään. Kuparipinta tulisi pitää puhtaana ja hapettomana. Kuitenkin ilmassa oleva rikki ja rikki-pitoiset ionit muodostavat kuparin pinnalle kuparisulfidia, tai pinta hapettuu muodostaen kuparioksidia.

Pintakäsittelynä kuparin päällä käytetään pinnoitteita, jotka suojaavat kuparipintaa tilapäisesti tai toimivat sellaisenaan juottuvana pinnoitteena. Piirikorttien käyttötarkoituksen mukaan asiakas valitsee loppupinnoituksen. Kuparipinnan suojaamiseksi ja valmiiksi juottuvana käsittelynä käytetään usein kastotinausta. Lisäksi vaihtoehtoina on Enig (kemiallinen nikkeli - immersio-kulta), immersiotina, -hopea tai orgaaninen suojapinnoite (osp). (Unites States Environmental Agency 2001.)

4.1 Kastotinaus

Hasl eli Hot Air Solder Level -käsittelyssä levyt kastetaan sulassa tinassa (260 °C) ja levyn ylöstullessa ilmaveitsi puhalttaa liian pinnoitteen levystä pois. Hasl-käsittely on helppokäyttöinen, edullinen ja luotettava.

Käsittelyssä saatavan tinakerroksen paksuus (2 - 20 µm) vaihtelee riippuen puhalluksen ilmanpaineesta, pintaliitosten koosta tai levyn kuviosta. Tinakerrokseen vaikuttaa myös tinan sisältämien lisäaineiden pitoisuudet ja sulan tinan pintajännitys.

Kastotinan pitoisuudet säilyvät lisäysten, pitoisuuksien analysoinnin ja kuonanpoiston avulla. Tinan jäähtyessä tinan pinnalle sakkautuu epäpuhtauksiin kuparia ja tätä kuonaa poistettaessa tinaan liukenevan kuparin määrä säilyy oikeana.

Ennen kastotinaa levyt kastetaan fluksissa, jonka ominaisuudet vaikuttavat pinnoituksen laatuun. Fluksin valintaan vaikuttavat edellisten vaiheiden käytetyt kemi-

kaalit ja prosessit, juotteenestopinnoite, käytettävän tinan sulamislämpötila ja tinapinnalta vaadittavat ominaisuudet. (Coombs 2008, 32.4.)

Kastotinakäsittelyn tilalta käytettäville pinnoitteille on ominaista mm. tasaisempi tai ohuempi pinnoituskerros. Tavoitteena on myös pinnoitteen sisältämä mahdollisimman vähäinen ionikontaminaatiomäärä. Käytettävät vaihtoehdot soveltuvat erilaisiin tarkoituksiin.

4.2 Enig

Enig (electroless nickel and immersion gold) prosessissa levyyn kuparipinnan päälle kerrostuu nikkeliä, jonka päälle tulee ohut suojaava kerros kultaa. Nikkelin ominaisuudet, kuten kovuus, juottuvuus, kulutuksen kesto ja kerroksen yhteneväisyys, saavat pinnoitukseen toivotun lopputuloksen. Päällä oleva kultakerros estää nikkelikerrosta hapettumasta ja siten parantaa juottuvuutta.

Enigprosessi vaatii useampia vaiheita kuin muut loppupinnoitusvaihtoehdot. Käsittelyn etuina on hyvin juottuva ja säilyvä pinnoite, jossa nikkeli vahvistaa pinnoitettuja reikiä ja suojaa kuparia liukenemiselta myöhemmissä juotoksissa. (Unites States Environmental Agency 2001.)

4.2.1 Esikäsittely: rasvanpoisto, mikrosyövytys, aktivaattori

Happopitoinen rasvanpoisto poistaa hapettumat ja sormenjälkiä. Rasvanpoisto sisältää puhdistavia, pinta-aktiivisuutta vähentäviä ja erilaisia sidosaineita, pH-puskureita tai dispergointiaineita. Rasvanpoiston alhainen pintajännitys kostuttaa ja puhdistaa kuparipinnan.

Kuparipintaan ei pinnoitu kemiallisesti nikkeli suoraan, vaan apuna on katalyytti. Aktivaattori sisältää palladiumia 80 - 120 ppm, joka aktivoi kuparipinnan vastaanottamaan kemiallisen nikkelin. Kuparin ja palladiumin välillä tapahtuvan vaihto-

reaktion kautta palladiumionit kiinnittyvät levyn pintaan. Aktivaattori sisältää imidazolea tai sen johdannaisia estämään palladiumin kiinnittymisen muuhun kuin kuparipintaan. Käsittelyaika on alle minuutti. Aktivaattorissa tapahtuva reaktio palladiumin ja kuparimetallin välillä:



4.2.2 Kemiallinen nikkelointi

Nikkelipinta erottaa kultapinnoituksen levyn kuparipinnasta estäen kuparin hapettumisen juottamisen yhteydessä. Kemiallinen nikkelointi on prosessi, missä palladium toimii katalyyttinä nikkelin pinnoitukselle, nikkeli kiinnittyy palladiumiin.

Fosforoitu nikkelikylpy sisältää metallilähteenä nikkelisuolaa, kompleksointiaineita, pH:n säätöaineena natriumhydroksidia, stabilointiainetta ja natriumhypofosfiittipelkistintä. Kylpyyn lisätään käytössä nikkelin lähteeksi nikkelisulfaattia, pelkistysreaktioon natriumhypofosfiittia ja pH:n säätöön ammoniumhydroksidia. (Leibman, Du, Andre, Mistry & Ruffini 2003.)

Happopitoisen kylvyn pH on 4,8 - 5,2 ja käyttölämpötila 80 - 85 °C. Valmiissa pinnoitteessa on nikkeliä 91 - 93 p-% ja fosforia 7 - 9 p-%. Nikkeliä pinnoitetaan 3 - 5 µm, ja sen pinnoittumisnopeus on 10 - 18 µm/h. Pinnoitusnopeus, johon voi vaikuttaa pH:n ja lämpötilan avulla, määrittelee pinnoitteeseen tulevan fosforipitoisuuden. Fosforilisäys lisää pinnoitteen kovuutta ja parantaa korroosion kestävyyttä. Alhainen pH lisää pinnoitukseen tulevaa fosforipitoisuutta. Fosfori tulee hypofosfiitista ja käytettäessä nikkelikylpyä toiminta-arvoissaan saadaan nikkeliin oikea fosforipitoisuus. (Coombs 2008, 32.6, 32.20.)

4.2.3 Immersiokultaus

Nikkelin päälle tulee immersioskulta suojaamaan nikkeliä hapettumiselta. Kullan paksuudeksi riittää 0,05 - 0,15 µm varmistamaan nikkelin juottuvuuden. Immersioskulta ohuena pinnoitteena on puhdasta metallia. Kultakylvyn pH on 4,2 - 5 ja käyttölämpötila 77 - 90 °C.

Kompleksin muodostamisaineita lisätään pitämään kylpy stabiilina ja tehokkaana. Pelkistimen määrä vaikuttaa pinnoitusnopeuteen, mutta vaihtoreaktio tapahtuu pelkistimen lisäyksestä huolimattakin.

Kylvyssä on kultaa 0,5 - 1 g/l, joka saadaan liuokseen veteen liukenevasta kaliumkultasyanidista (sisältää 68 p-% kultaa). Pinnoitenopeus kasvaa kylvyssä olevan kultapitoisuuden mukaan. Immersioskultapinnoite muodostuu vaihtoreaktion seurauksena alla olevan nikkelipinnan kanssa:



3.3 Orgaaninen suojapinnoite

Valmiin piirilevyn kuparipinta on suojattava hapettumiselta, jotta myöhemmin tapahtuva juotos onnistuisi. OSP eli Organic Solderability Preservative on käsittely, jossa muodostuu orgaaninen, ei-metallinen, filmi kuparin päälle azole-tyyppisestä liuoksesta. Vaikuttavan aineen molekyyli rakenne saa pinnoitteesta ohuen. Sen paksuus on vain 0,1 - 0,3 µm, joka riittää perusmetallin suojaamiseen ja edistää juottumista.

Osp-pinnoite on lähes näkymätöntä. Pinnoitteen paksuuden voi tarkistaa vain liuottamalla pinnoitteen pois ja mittaamalla liuoksesta pitoisuus uv-spektrofotometrillä. Osp kerroksen paksuus lasketaan liuoksesta mitatusta pitoisuudesta. Vaihtoehtoisesti paksuus voidaan mitata ir-spektroskoopilla.

Levyille tulee normaali esikäsitteily ennen osppinnoitetta ja hyvä huuhtelu mikrosyövytysjäänteiden estämiseksi. Levyjen kuivaus ennen ospkäsittelyä estää veden kulkeutumisen kylpyyn. Lämpötila käsittelylle on 40 °C (20 - 60 °C) ja aika yleensä 1 min (1 s -10 min).

Osplioksen arylimidazole -orgaaninen yhdiste muodostaa kemiallisen kerroksen kuparin päälle. Arylimidazolen aktiivisen osan vetyryhmien reaktio saa aikaan kemiallisen kerroksen muodostamalla kompleksin kuparin ja arylimidazolen välille. Lämmityksen tai seisottamisen aikana kemiallisessa kerroksessa tapahtuvien muutoksien seurauksena kuparikompleksista tulee kemiallisesti pysyvä ja lämmönkestävä kerros suojaamaan alla olevaa kuparipintaa. (Hirao, Kikukawa, Okamoto, Murai, Sogabe, Tanioka, Nakayama & Yoshioka 1996.)

Kupari kompleksiin tulee ospliuksesta. Reaktio ei silloin käytä kupari-onia orgaanisista loppupinnoitusmetalleista, kuten kastotinasta, kulta- tai hopeapinnoitteista. Niiden päälle osp ei muodosta pinnoitetta, joka vaikeuttaisi jälkeinpäin tapahtuvaa juotosta. Kuparille muodostuva filmi säilyttää kuitenkin peruskuparin juottumiskyvyn myöhemmissä käsittelyissä. (Carano 2007.)

Ospkäsittelyssä aktiiviset aineet ovat liuotettuina etikkahappoon. Etikkahappo haihtuu jonkin verran toimintalämpötilassa, kuitenkin säilyttäen pH:n rajoissaan. Ospliuos sisältää 0,01 - 5 p-% arylimidazolea, 1 - 20 p-% karboksyylihappoa (esim. etikkahappoa), 0,01 - 10 p-% kupariyhdistettä nopeuttamaan kemiallisen kerroksen muodostumista, <10 p-% sinkkiyhdistettä parantamaan kerroksen lämmönkestävyyttä, pH:n stabilointiaineita ja vesipohjaista liuotinta.

Pitoisuuksilla on vaikutuksensa, <0,01 p-% arylimidazolea kylvyssä hidastaa kemiallisen kerroksen muodostumista ja pitoisuuden ollessa >5 p-%, arylimidazolea on vaikea saada pysymään vesiliuoksessa, vaan se vaatii paljon happoa. Jos happopitoisuus on <1 p-%, arylimidazole ei kokonaan liukene veteen, ja jos happoa on >20 p-%, happopitoisuus vaikuttaa ympäristöön haihtuen ja laitteisto ruostuu.

3.4 Immersiotina

Levyt puhdistetaan ennen prosessia rasvanpoistolla ja mikrosyövytyksellä. Immersiotinassa tapahtuu tinakerroksen pelkistyminen levyn kuparipintaan muodostaen noin 1 μm (0,6 - 1,2 μm) paksuisen puhtaan tinakerroksen.

Tinakylvyn tärkeimmät ainesosat ovat veteen liukeneva Sn^{2+} -suola, metaanisulfo-nihappo, tiourea, inhibiittorimetallit parantamaan pinnoitusta ja lisäaineet. Kemi-kaalien oikeat pitoisuudet, tiourea / Sn^{2+} -ionisuhde, happopitoisuus ja lämpötilat varmistavat onnistuneen pinnoitteen. Pinnoitusnopeus on 0,8 - 1,2 μm /10-15 min.

Tinakylvyn esikasto, jonka lämpötila ei saisi ylittää + 35 °:tä (20 - 30°C), säilyttää varsinaisen kylvyn pitoisuudet ja estää tinakylvyn kuparikontaminaation. Aika esikastossa on 1 - 2 min. Esikastossa tapahtuu suurin osa pelkistysreaktioista.

Varsinaisen tinakylvyn lämpötila on 65 - 70 °C ja aika 10 - 15 min.

Reaktio ei ole suoraan galvaaninen vaihtoprosessi, koska tinan normaalipotentiaaliarvo on pienempi kuin kuparin. Käsittelyn aikana levyssä oleva metallinen kupari hapettuu Cu^+ -ioniksi ja kompleksoituu liuoksessa olevan tioureaan kanssa. Tämän kompleksin normaalipotentiaaliarvo on suurempi kuin tinan, jolloin vaihtoreaktio tinan kanssa onnistuu. Sn^{2+} -ioneille tapahtuu pelkistymisreaktio, josta tuleva metallinen tina korvautuu kuparikompleksin kanssa. Yksi tina-atomi korvaa 2 kupariatomia levyn pinnassa.

Kupari on liuoksessa Cu^+ -ionina. Vähäisessä määrin Cu^+ -ioneilla ei ole vaikutusta, mutta reagoidessaan ilman hapen kanssa, muodostuu Cu^{2+} -ioneja. Kupari II ionit reagoivat tinametallin kanssa pinnoittuen tinan päälle muodostaen mustan kerroksen. Yli 8 g/l kuparipitoisuus tinakylvyssä hidastaa tinan pinnoittumista.

Tina Sn^{2+} -ioni pyrkii itsestään hapettumaan 4-arvoiseksi tinaksi. Sn^{4+} -ionien määrää voidaan vähentää suodattamalla kylpyä. Jäähdyttämällä tinakylpyä saadaan kupari sakkautumaan.

Immersiotinan vaihtoreaktion aikaansaamiseksi kylpy sisältää melko korkeat pitoisuudet kemikaaleja, jotka on hyvin huuhdottava pois. Huolellinen loppuhuuhdelu estää korroosion. (Coombs 2008, 32.11.)

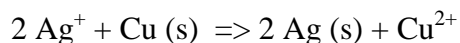
3.5 Immersiohopea

Ennen hopeointia kuparipinnan tulee olla tasaisen värinen mikrosyövytyksen jälkeen. Hopeakylpy muodostaa rakenteeltaan tasaisen ja ohuen, noin 0,2 µm (0,08 - 0,4 µm) hopeakerroksen 0,5 - 3 minuutissa. Kylpy sisältää hopean lähteenä hopeanitraattia, happona esim. typpihappoa ja lisäaineita. Hopeapitoisuus kylvyssä on alle 2 g/l. Imidazole tai sen johdannaiset toimivat pinnoitteen kirkasteina parantaen pinnan laatua ja pidentäen kylvyn käyttöikää.

Varsinaista hopeakylpyä ennen on esikasto, jonka tarkoituksena on estää kloridi-, mikrosyövytyksestä tulevat happo-, kupari- ja muut ionikontaminaatiot. Kloridi saostuisi nopeasti hopeakylvyn pohjalle hopeakloridina (AgCl).

Hopean esikasto myös valmistelee kuparipinnan hopeakylvyssä tapahtuvaan vaihtoreaktioon kupari- ja hopeaionien välillä. Immersiopinnoituksessa levyn pinnalta irtoaa liuokseen kupari-ioneja, joiden tilalle pinnoittuu liuoksesta hopeaioni. Galvaanisessa vaihtoreaktiossa kaksi vähemmän jaloa kupariatomia vaihtuu yhteen ja lompaan hopea-atomiin (Coombs 2008, 32.10).

Pinnoittuva metalli on yleensä jalompi.



Immersiokylpyjä on helpompi käyttää kuin kemiallisiin pelkistimen avulla toimiviin reaktioihin perustuvia kylpyjä. Immersiopinnoitus ei tarvitse katalyyttiä reaktion aikaansaamiseksi.

Hopeapinnoite reagoi melko nopeasti ilmassa olevien rikin tai rikkiyhdisteiden kanssa aiheuttaen tummentumia, joiden muodostumista nopeuttaa korkea ilman kosteuspitoisuus. Rikki aiheuttaa hopeasulfidin (Ag₂S) tai hopeasulfaatin

(Ag_2SO_4) muodostumista, jotka ilmenevät keltaisena värinä hopean pinnalla. Jos rikkiä on paljon, metallipinta saattaa näyttää jopa mustalta. (Coombs 2008, 32.10.)

Ongelmia hapen kanssa aiheutuu pinnoituksesta liian nopeasti, jolloin pinnoitteesta tulee huokoinen ja isorakeinen. Orgaaniset inhibiittorilisäykset vähentävät hopean värjäytymistä. (Redline, Sawoska & Kukanskis 2007.)

4 YHTEENVETO

4.1 Tavoitteet

Piirilevyjen kemiallisissa käsittelyissä monet asiat on otettava huomioon. Kylpyjen toiminta-arvojen, pitoisuuksien, lämpötilan, käsittelyajan lisäksi käsittelyta-voilla ja puhtaudella on vaikutuksensa. Huuhteluvesien vaihtuvuus ja puhtaus säilyttävät varsinaiset käsittelykylvyt kunnossa kauemmin. Säännöllisillä huolloilla ja säilyttämällä kylpyjen toiminta-arvot tasaisina saadaan säilymään tasainen laatu. Kemiallisten ja galvaanisten käsittelyjen tarkempi tunteminen auttaa ymmärtämään enemmän reaktioista ja eri kemikaalien merkityksestä kyseiseen tapahtumaan.

4.2 Tulokset

Kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteista löytyy suurin osa vaikuttavista ainesosista. Kaikkeahan patenteissakaan ei kerrota, mutta tämän työn tarkoituksena oli oppia tuntemaan kemiallisissa prosesseissa tapahtuvien reaktioiden pääperiaatteita. Ongelmatilanteissa merkittävimpien kemikaalien vaikutukset tapahtuvalle reaktiolle tietäessään olisi mahdollista päätellä niiden merkitys.

Kemiallisia prosesseja tutkiessani löysin selityksiä tapahtumille ja ongelmille, joita on tullut käytännössä vastaan työpaikallani. Piirilevyjen valmistukseen ei ole olemassa koulutusta, vaan työ opettaa.

Valmistajien esitteet kertovat kylvyn käytön hyvät puolet käyttöohjeiden lisäksi. Vaikeutena oli pysytellä yleisissä informatiivisissa tiedoissa, ilman että kylpyjen ominaisuuksista tulisi pelkkä luettelo. Toisena ongelmana käyttäessäni näitä prosesseja koko ajan joitain asioita saatan pitää itsestäänselvyytenä osaamatta edes mainita niitä. On otettava huomioon, että tässä opinnäytetyössä kylpyjen toiminoista saattaa olla jäänyt pois jotain kemiallisesti oleellista.

4.3 Päätelmät

Prosesseista löytyi kylvyissä tapahtuvia erilaisia reaktioita, jotka paljastivat, mitä pinnan alla tapahtuu. Monet kemialliset prosessit ovat riippuvaisia toisistaan. Reikien käsittelyt ennen suorametallointia vaikuttavat suoraan lopputulokseen. Suorametalloinnin on oltava sopiva elektrolyysille, resistin pitää kestää elektrolyysi ja syövytys, mutta silti myös irrota tarvittaessa. Rasvanpoistonkin tulee toimia prosessin vaatimalla tavalla. Galvanoinnin tulos näkyy lopputuotteessa. Syövytyskylvyn tulee soveltua prosessiin. Monta huomioonotettavaa asiaa löytyi kylvyn toiminnalle. Pelkkä kemikaalien optimimäärä ei säilytä kylpyä toimintakunnossa.

Lopputuloksena kuitenkin nähdäkseni löysin tavoittelemiani asioita. Kemian tietoni lisääntyi ja englannin kielen sanastoni karttui. Kaikki lähteeni olivat englanninkielisiä.

Piirilevyn valmistaminen on ympäristöä rasittavaa, ei mitenkään ekologista tuotantoa. Monen erilaisen kemikaalin käyttäminen mietitytti niiden vaikutuksista luontoon. Hoidettaessa miten huolellisesti tahansa prosessien käsittelyt ja huuhteluvedet aina jotakin joutuu viemäristöön. Ainoasta kirjallisesta lähteestäni (Coombs: Printed circuits handbook) löysin erilaisia menetelmiä kemikaalien jatkokäsittelyyn. Myös artikkeleissa oli kylpyjen ympäristövaikutuksista. Käytettyjen kemikaalien jatkokäsittely ja jäteveden puhdistamo-osasto olisikin kiinnostava aihe opinnäytteeksi.

LÄHTEET

Antila, A.-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2009. Tekniikan kemia. 10 - 11. painos. Helsinki: Edita Prima.

Bernards, R., Lafayette, B., Pham, T. 2007. Additives to stop copper attack by alkaline etching agents such as ammonia and monoethanolamine (MEA). Free patents online. US Patent 7211204 [viitattu 13.2.2011]. Saatavissa: <http://www.freepatentsonline.com/7211204.html>

Carano, M. 2009a. Desmear and Metallization. HDI Handbook. PCB 007 [viitattu 24.2.2011]. Saatavissa: <http://www.pcb007.com/pages/zone.cgi?artcatid=&a=48811&artid=48811&pg=2>

Carano, M. 2009b. Desmear and Metallization. HDI Handbook. PCB 007 [viitattu 17.3.2011]. Saatavissa: <http://www.pcb007.com/pages/zone.cgi?artcatid=&a=48811&artid=48811&pg=7>

Carano, M. 2009c. Desmear and Metallization. HDI Handbook. PCB 007 [viitattu 17.3.2011]. Saatavissa: <http://www.pcb007.com/pages/zone.cgi?artcatid=&a=48811&artid=48811&pg=8>

Carano, M & Dietz, K. 2009. Developing. HDI Handbook. PCB 007 [viitattu 19.3.2011]. Saatavissa: <http://www.pcb007.com/pages/zone.cgi?topic=6&artcatid=&a=49079&artpg=1&artid=49079&pg=10>

Carano, M. & Polakovic, F. 2002. Aqueous carbon composition and method for coating a non-conductive substrate. Free patents online. US Patent 6440331 [viitattu 15.2.2011]. Saatavissa: <http://www.freepatentsonline.com/6440331.html>

Carano, M. 2007. Technical bulletin. Electrochemicals Inc. Glicoat SMD Organic Solderability Preservatives [viitattu 17.1.2011]. Saatavissa: <http://www.electrochemicals.com/glicoart.pdf>

Carano, M. 2008. Alternative Metalization Technologies for Flexible Circuits and Difficult to metallize Substrates. IWLPC forum 2008. Artikkelit [viitattu 15.12.2010]. Saatavissa: http://www.wlcspforum.org/member_area/proceedings/IWLPC_2008/PDFs/Papers/31.pdf

Coombs, Jr, C. 2008. Printed Circuits Handbook. 6. painos. USA: The McGraw-Hill Companies.

Electrochemicals Inc. 2007. Reliability of PTH printed wiring boards manufactured with a graphite-based direct metalization process [viitattu 15.1.2011]. Saatavissa: <http://www.electrochemicals.com/tech1a.html>

Garlough, G., Carano, M., Carroll, B., Polakovic, F. 2000. Ultrasonic mixing of through hole treating compositions. Patents genius. Patent 6037020 [viitattu 15.1.2011]. Saatavissa: <http://www.patentgenius.com/patent/6037020.html>

Hirao, H., Kikukawa, Y., Okamoto, T., Murai, T., Sogabe, S., Tanioka, M., Nakayama, R., Yoshioka, T. 1996. Method for forming a protective chemical layer on copper and copper alloy surfaces. Free patents online. US Patent 5560785 [viitattu 19.2. 2011]. Saatavissa: <http://www.freepatentsonline.com/5560785.html>

Jawitz, M. 1997. Printed circuit board materials handbook [viitattu 14.2.2011]. Saatavissa: http://books.google.com/books?id=etfNcpiR5ZUC&pg=SA15-PA10&lpg=SA15-PA10&dq=ammoniacal+etch&source=bl&ots=Zf0ZgmeZXl&sig=Hh6FjxzOHB0FmTlyA4N-DHeJ7tk&hl=fi&ei=KFtZTbGyI9HoOdjyydcE&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3&ved=0CCUQ6AEwAg#v=onepage&q=ammoniacal%20etch&f=false

King, E. 1972. Continuous redox process for dissolving copper. Free patents online. US Patent 33705061 [viitattu 18.3.2011]. Saatavissa: <http://www.freepatentsonline.com/3705061.html#Biblio>

Leibman, D., Du, J., Andre, R., Mistry, N., Ruffini, A. 2003. Electroless metal-plating process. Google patents. US Patent 6524642 [viitattu 30.3.2011]. Saatavissa: http://www.google.com/patents?id=QLENAAAAEBAJ&printsec=abstract&zoom=4&source=gbs_overview_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Martin, S. 1996. Alkoxyated dimercaptans as copper additives and de-polarizing additives. Google patents. US Patent 5730854 [viitattu 31.3.2011]. Saatavissa: http://www.google.com/patents?id=TYQeAAAAEBAJ&printsec=abstract&zoom=4&source=gbs_overview_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

McKesson, D. 2009. Miracles in Tin Stripping. Printed Circuit Board Fabricators [viitattu 3.3.2011]. Saatavissa: <http://www.pcbfab.com/tin-stripping>

Polakovic, F., Yang, W., Thorn, C., Carano, M., Lafayette, B. 2002. Permanganate desmear process for printed wiring boards. Free patents online. US Patent 6454868 [viitattu 15.1. 2011]. Saatavissa: <http://www.freepatentsonline.com/6454868.html>

Redline, R., Sawoska, D., Kukanskis, P. 2007. Method for enhancing the solderability of a surface. Google patents. US Patent 7267259 [viitattu 1.4.2011]. Saatavissa: http://www.google.com/patents?id=VNuBAAAAEBAJ&printsec=abstract&zoom=4&source=gbs_overview_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Sedlak, R. 2009a. Developing. Printed Circuit Board Fabricators [viitattu 4.3.2011]. Saatavissa: <http://www.pcbfab.com/developing>

Sedlak R. 2009b. The Technology of Photoresist Stripping. Printed Circuit Board Fabricators [viitattu 4.3.2011]. Saatavissa: <http://www.pcbfab.com/photoresist-stripping0>

Thorn, C., Polakovic, F., Mosolf, C. 1995. Composition and process for preparing a non-conductive substrate for electroplating. Free patents online. US Patent 5389270 [viitattu 18.3.2011]. Saatavissa: <http://www.freepatentsonline.com/5389270.html>

Thorn, C., Polakovic, F., Mosolf, C. 1997. Direct metallization process. Free patents online. US Patent 5690805 [viitattu 17.3.2011]. Saatavissa: <http://www.freepatentsonline.com/5690805.html>

Unites States Environmental Agency (EPA). 2001. Alternative Technologies for Surface Finishing [viitattu 15.1.2011]. Saatavissa: http://www.epa.gov/dfe/pubs/pwb/tech_rep/Surface_Finishing.pdf

Yajima, K., Kakimoto, A., Ikenoya, H. 2004. Phosphorized copper anode or electroplating. Free patents online. US Patent 6783611 [viitattu 26.2.2011]. Saatavissa: <http://www.freepatentsonline.com/6783611.html>